

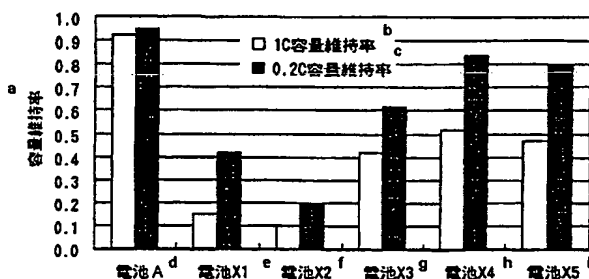


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 H01M 4/50		A1	(11) 国際公開番号 WO00/52773
			(43) 国際公開日 2000年9月8日(08.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00731		(81) 指定国 CA, HU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 2000年2月9日(09.02.00)		添付公開書類 国際調査報告書 補正書	
(30) 優先権データ 特願平11/52741 1999年3月1日(01.03.99) JP 特願平11/358615 1999年12月17日(17.12.99) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 砂川拓也(SUNAGAWA, Takuya)(JP/JP) 藤本洋行(FUJIMOTO, Hiroyuki)(JP/JP) 大下竜司(OHSHITA, Ryuji)(JP/JP) 藤谷 伸(FUJITANI, Shin)(JP/JP) 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)			
(74) 代理人 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka, (JP)			

(54)Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54)発明の名称 非水電解質二次電池



- a...CAPACITY MAINTENANCE RATE
b...1C CAPACITY MAINTENANCE RATE
c...0.2C CAPACITY MAINTENANCE RATE
d...CELL A
e...CELL X1
f...CELL X2
g...CELL X3
h...CELL X4
i...CELL X5

(57) Abstract

A nonaqueous electrolyte secondary cell characterized in that the material of the positive plate is a mixture of a first oxide being a spinel oxide substantially consisting of lithium, manganese, a metal different from manganese, and oxygen and a second oxide different from the first oxide and substantially consisting of lithium, nickel, cobalt, a metal different from nickel and cobalt, and oxygen.

(57)要約

非水系電解液二次電池において、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすること。を特徴としている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国				
DK	デンマーク						

明 細 書

非水電解質二次電池

5 技術分野

本発明はリチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池に係わり、詳しくはサイクル後の負荷特性の向上を目的とした、正極材料の改良に関する。

10 背景技術

近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、若しくは炭素材料などを負極活物質とし、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする非水電解質電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

- 15 上記リチウム-遷移金属の複合酸化物の中においても、リチウム-コバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、リチウム-ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウム-マンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などを正極活物質として用いれば4V級の高い放電電圧が得られ、特に電池のエネルギー密度を高めることが可能となる。

- 20 ところで、上述の正極材料に用いる複合酸化物の中でも、原料の価格及び原料の供給安定性の観点から、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) が有望視されている。

- しかし、このリチウム-マンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) を、正極材料に使用するにあたっては、未だ改良の余地がある。即ち、この
- 25 スピネル型の複合酸化物は、スピネル構造を有しない、リチウム-コバルト複合酸化物やリチウム-ニッケル複合酸化物と比べて、充放電サイ

クルの進行に伴う容量の低下が大きいからである。

この問題を解決するため、例えば、M.Wakihara 氏等から、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) の Mn 原子を、Co、Cr、Ni などの異種元素で一部置換し、結晶構造を強化することによりサイクル特性を改善できることが報告されている [J.Electrochem.Soc.,vol.143,No.1,p178 (1996) 参照]。

しかし、このような置換を行った場合でも、サイクル特性の改善は十分ではなかった。この理由は、スピネル構造を有するリチウム－マンガン系複合酸化物が、二次電池の充放電の度に膨張収縮を繰り返し、これに伴い活物質粒子も膨張収縮を繰り返す。このため、正極の強度が低下し、活物質粒子と導電剤粒子の接触が不十分になり、正極の利用率が低下したり、あるいは正極合剤が集電体から剥離するなどの問題が発生するためである。

そこで、例えば特開平 8－4 5 4 9 8 号公報において、リチウム－マンガン複合酸化物がリチウムイオンを挿入する際に結晶が膨張するのに対しリチウム－ニッケル系複合酸化物は逆に収縮することに着目し、リチウム－マンガン複合酸化物とリチウム－ニッケル系複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での膨張・収縮を抑制することが提案されている。

また、特開平 1 1－3 6 9 8 号公報及び特開平 1 1－5 4 1 2 2 号公報において、リチウム－コバルト複合酸化物がリチウム－マンガン複合酸化物よりも高い電子伝導性を有することに着目し、リチウム－ニッケル複合酸化物とリチウム－コバルト複合酸化物とリチウム－マンガン複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での電子伝導性を向上させ、サイクル特性を向上させることが提案されている。

しかし、上述の混合により改良を行ったとしても、サイクル特性を改

善する余地がある。そこで本発明者らは、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物とリチウム-ニッケル系複合酸化物を混合した正極材料（活物質）のサイクルに伴う容量の低下について検討したところ、サイクルの経過に伴い負荷特性が低下していることが判った。つまり、負荷特性が低下するために、初期容量とサイクル後の容量を1 C放電のような比較的大きな電流で測定すると、サイクルに伴う容量低下が発生していた。

発明の開示

10 本発明の目的は、容量維持率が高くサイクル特性の良好な非水電解質二次電池を提供することにある。

本発明の第1の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

以下、本発明の第1の局面について説明する。

20 第一酸化物として、具体的には、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。第二酸化物として、具体的には、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。

25 スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた第一酸化物と、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた第二酸化物を用いることにより、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下を抑制すること

ができる。この第1の理由としては、それぞれ異種元素を固溶させることにより、第一酸化物及び第二酸化物の活物質の電子状態が変化し、活物質全体の電子伝導性が向上したためと考えられる。また第2の理由としては、リチウムイオンの挿入により結晶が膨張するリチウム-マンガン系複合酸化物と、リチウムイオンの挿入により結晶が収縮するリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いているので、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子間の接触が安定に維持されるためと考えられる。

ここで、前記第一酸化物としては、スピネル構造を有する組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ ($M1$ は Al 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Fe からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ における $M1$ としては Al 、 Mg の少なくとも1種が好適である。

一方、前記第二酸化物としては、組成式 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ ($M2$ は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$) で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、 $M2$ を Mn とし、組成式 $Li_aMn_bNi_cCo_dO_2$ において $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$ となる第二酸化物が最適である。

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比で $20 : 80 \sim 80 : 20$ とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持される

ため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

また上記第一酸化物であるリチウム－マンガン系複合酸化物の平均粒径は5～30 μm 、上記第二酸化物であるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物の平均粒径は3～15 μm であることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、正極活物質または正極合剤を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、100 μm 四方に含まれる活物質粒子中の5個の粒子の長手方向の大きさを測定し、全粒子の大きさの平均として求めた。

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

本発明の第2の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガんと、マンガントは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

以下、本発明の第2の局面について説明する。

第一酸化物及び第二酸化物としては、本発明の第1の局面における第

一酸化物及び第二酸化物を用いることができる。

第三酸化物として、具体的には、リチウム-コバルト複合酸化物または該リチウム-コバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。

- 5 第2の局面においても、第1の局面と同様の第一酸化物及び第二酸化物を用いているので、第1の局面と同様の理由により、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下を抑制することができる。

- 第2の局面においては、さらに第三酸化物を第一酸化物及び第二酸化物に混合して用いている。第三酸化物の電子伝導性は、第一酸化物及び
10 第二酸化物の電子伝導性よりも高いため、さらにサイクルに伴う負荷特性の低下を防ぐことができる〔M.Menetrier et al, "The Second Japan-France Joint Seminar on Lithium Batteries, November 23-24,1998, Morioka, Japan",p.83 参照〕。

- 前記第三酸化物としては、組成式 $\text{Li}_e\text{M}_3\text{Co}_{1-f}\text{O}_2$ (M3はAl、
15 Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$) で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、M3をMg、Tiの少なくとも1種とし、組成式 $\text{Li}_e\text{M}_3\text{Co}_{1-f}\text{O}_2$ において $0.02 \leq f \leq 0.2$ となる第三酸化物が好適である。

- 20 そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で(第一酸化物):(第二酸化物+第三酸化物)=20:80~80:20とするのが、高容量を維持できるという観点から好適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持さ
25 れるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

さらに前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とを、重量

比で（第二酸化物）：（第三酸化物）＝90：10～10：90とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がさらに向上し、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下がさらに抑制される。

- 5 また上記第一酸化物であるリチウム－マンガン系複合酸化物の平均粒径は5～30 μm 、上記第二酸化物であるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物の平均粒径は3～15 μm 、上記第三酸化物であるリチウム－コバルト系複合酸化物の平均粒径は3～15 μm であることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み合わせである。尚、第一酸化物
- 10 の粒径が、第二酸化物及び第三酸化物の粒径よりも大きいほうが好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制
- 15 される。ここで平均粒径は、本発明の第1の局面と同様にして求めることができる。

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

- 以下、本発明の第1の局面及び第2の局面に共通する事項について、
- 20 「本発明」として説明する。

本発明に使用する正極材料以外の他の電池材料については、非水電解質二次電池用として、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

- そして、負極材料としては、リチウム金属、または、リチウムを吸蔵
- 25 放出可能な物質であるリチウム－アルミニウム合金、リチウム－鉛合金、リチウム－錫合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体

等の炭素材料、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

- また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート（BC）等の高沸点溶媒や、これらとジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン（EME）などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

10

図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明電池Aと比較電池の容量維持率を示す比較図である。
- 第2図は、電池Aと電池B1～B4の容量維持率を示す比較図である。
- 第3図は、電池Aと電池C1～C8の容量維持率を示す比較図である。
- 15 第4図は、本発明電池A及びDと比較電池の容量維持率を示す比較図である。
- 第5図は、電池Dと電池E1～E4の容量維持率を示す比較図である。
- 第6図は、電池Dと電池F1～F4の容量維持率を示す比較図である。
- 第7図は、電池Dと電池G1～G4の容量維持率を示す比較図である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

- 25 以下の実験1～実験3は、本発明の第1の局面に従う実施例を示している。

< 実験 1 >

この実験 1 では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した。

(実施例)

- 5 先ず、正極の作製について記述する。水酸化リチウム (LiOH) と硫酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) と硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) とを、 Li と Mn とが Al が $1 : 1.95 : 0.05$ のモル比となるように混合した後、大気中で 800°C で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ の組成式 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物 (第一酸化物) を得た。この第一酸化物は、スピネル構造を有するものである。

- 15 また、 LiOH と硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) と硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) と硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) とを、 Li と Ni と Co と Mn が $1 : 0.6 : 0.3 : 0.1$ のモル比となるように混合した後、酸素雰囲気中で 750°C で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物 (第二酸化物) を得た。

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物とを、重量比で $1 : 1$ となるように混合して、正極材料 (正極活物質) とした。

- 20 この正極活物質の粉末 90 重量部と、人造黒鉛粉末 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部の N -メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混合してスラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、 150°C で 2 時間真空乾燥して、正極を作製した。

- 25 次に、天然黒鉛 95 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部の NMP 溶液とを混合し炭素スラリーを調整した。この炭素スラリーを銅箔の

両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

そして、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1：1の混合溶媒に、1モル／リットルの LiPF_6 を溶かして調製したものを用いた。

上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解質二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm、公称容量580mAh）の本発明電池Aを作製した。尚、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を用いている。

10 （比較例1）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－マンガン系複合酸化物（第一酸化物）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X1を作製した。

（比較例2）

15 上記実施例の正極において、正極活物質として LiMn_2O_4 で表されるリチウム－マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X2を作製した。

（比較例3）

20 上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物（第二酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X3を作製した。

（比較例4）

25 上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式 LiMn_2O_4 で表されるリチウム－マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用いること以外は実施例1と同様にして、比較電池X4を作製した。

（比較例5）

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で表されるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池 A と同様にして、比較電池 X 5 を作製した。

上述のとおり、作製した電池の正極材料を、表 1 に示しておく。

5

表 1

電池種	正極材料
本発明電池 A	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$
比較電池 X 2	LiMn_2O_4
比較電池 X 3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 4	LiMn_2O_4 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 5	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

(充放電試験)

次に上記のようにして作製した本発明電池 A 及び比較電極 X 1 ～ X 5 の各電池を、それぞれ室温 (25℃) にて、1 C に相当する電流値である 580 mA で 4.2 V まで定電流充電した後、更に終止電流 50 mA で 4.2 V 定電圧充電を行い、その後 1 C に相当する電流値である 580 mA で 2.75 V まで定電流放電した。このときの放電容量を 1 C 容量 A_1 とした。

次いで上記と同様の充電を行った後、0.2 C に相当する電流値である 116 mA で 2.75 V まで定電流放電を行い、このときの放電容量を 0.2 C 容量 B_1 とした。

次に 1 C 容量を測定する際の充放電を 1 サイクルとして 200 サイク

ル充放電を行い、その後、上記と同様の測定を行い、1 C 容量 A_{200} 、0.2 C 容量 B_{200} を求めた。そして200サイクル後の1 C 容量維持率 A_{200}/A_1 、0.2 C 容量維持率 B_{200}/B_1 を求めた。

この結果を、図1に示す。

- 5 尚、この結果において、1 C 容量維持率と0.2 C 容量維持率の差が大きいほど、サイクルにより負荷特性が低下していることを示している。

- 比較電池X1と比較電池X2の対比から、第一酸化物であるリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) に異種元素 (Al) を固溶させることにより、1 C 容量維持率、0.2 C 容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。
- 10

- また比較電池X3～比較電池X5と、比較電池X1及び比較電池X2との対比から、正極において、 LiMn_2O_4 に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、また $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1 C 容量維持率、0.2 C 容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケルコバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。
- 15

- また、本発明電池Aと比較電池X3～X5の比較から、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより1 C 容量維持率及び0.2 C 容量維持率が大きく改善され、また1 C 容量維持率と0.2 C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これはリチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケルコバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が
- 20
- 25

変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ の酸化物を用いたが、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_1\text{O}_{4+z}$ (M_1 は Al 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

10 また、一方、上記の例では異種元素を固溶させたリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）として、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ のものを用いたが、 $\text{Li}_a\text{M}_2\text{bNi}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (M_2 は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$) で表されるリチウム-ニッケル-コ

15 バルト系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

<実験 2>

この実験 2 では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の添加、

20 含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

実施例の本発明電池 A において、第一酸化物と第二酸化物との重量混合比を 10 : 90、20 : 80、80 : 20、90 : 10 と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池 B1 ~ B4 を作製した。そして、上記実験 1 の場合と同様に、1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率を測

25 定した。その結果を、図 2 に示す。

この図 2 には、上記実験 1 で使用した電池 A（第一酸化物の重量：第

二酸化物の重量＝５０：５０）の結果も併記してある。

- 図２の結果から、上記混合物中のリチウム－マンガン系複合酸化物即ち第一酸化物の混合比が２０～８０重量％である場合に、１Ｃ容量維持率及び０．２Ｃ容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

<実験３>

- この実験３では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。

- 上述の本発明電池Ａにおいて、第一酸化物及び第二酸化物を合成する際の粉碎工程を制御することにより、表２に示した粒径を有する正極材料を得ること以外は、上記実施例と同様にして、電池Ｃ１～電池Ｃ８を作製した。

表 ２

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径
電池 Ｃ１	１５ μ m	２ μ m
電池 Ｃ２	１５ μ m	３ μ m
電池 Ａ	１５ μ m	１０ μ m
電池 Ｃ３	１５ μ m	１５ μ m
電池 Ｃ４	１５ μ m	２０ μ m
電池 Ｃ５	３ μ m	１０ μ m
電池 Ｃ６	５ μ m	１０ μ m
電池 Ｃ７	３０ μ m	１０ μ m
電池 Ｃ８	３５ μ m	１０ μ m

そして、上記電池Ｃ１～Ｃ８を用いて、上記実験１の場合と同様に、１Ｃ容量維持率と０．２Ｃ容量維持率を測定した。その結果を、図３に

示す。この表には、上述した実験 1 で準備した本発明電池 A のデータも併せて示してある。

図 3 の結果から、リチウム－マンガン系複合酸化物からなる第一酸化物の平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲、リチウム－ニッケル－コバルト系
5 複合酸化物である第二酸化物の平均粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲にある場合に、特に 1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

特に各複合酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、正極合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池 C 2、A、C 3、C 6、C 7 の特性が良好であると考えられる。
10

また、電池 C 2、A、C 7 と、電池 C 3、C 6 の比較から、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましいことがわかる。

15 以下の実験 4 ～実験 7 は、本発明の第 2 の局面に従う実施例を示している。

< 実験 4 >

この実験 4 では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した。

20 (実施例)

上記実験 1 と同様にして、第一酸化物及び第二酸化物を得た。

第三酸化物については、 LiOH と硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) と硝酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とを、 Li と Co と Mg が 1 : 0.9 : 0.1 のモル比となるように混合した後、乾燥空気中で 750°C
25 で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム－コバルト系複合酸化物（第三酸化物）を得た。

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で 1 : 0.5 : 0.5 となるように混合して、正極材料（正極活物質）とした。

この正極活物質を用いて、上記実験 1 と同様にして正極を作製した。

- 5 負極及び非水電解液は、上記実験 1 と同様にして作製した。

得られた正極、負極及び非水電解液を用いて、上記実験 1 と同様にして、本発明電池 D を作製した。

（比較例 6）

- 10 上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－マンガン系複合酸化物（第一酸化物）とリチウム－コバルト系複合酸化物（第三酸化物）とを、重量比で 1 : 1 となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 1 を作製した。

（比較例 7）

- 15 上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－マンガン系複合酸化物（第一酸化物）のみを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 2 を作製した。

（比較例 8）

- 20 上記実施例の正極において、正極活物質として LiMn_2O_4 で表されるリチウム－マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）のみを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 3 を作製した。

（比較例 9）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物（第二酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 4 を作製した。

- 25 （比較例 10）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム－コバルト系

複合酸化物（第三酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y5を作製した。

（比較例11）

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用い、
5 リチウムマンガン複合酸化物（第一酸化物）とリチウムニッケルコバルト系複合酸化物（第二酸化物）とを、重量比で1：1となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y6を作製した。

10 （比較例12）

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルト系複合酸化物を用い、
リチウムマンガン系複合酸化物（第一酸化物）とリチウムニッケルコバルト系複合酸化物（第二酸化物）とを、重量比で1：1となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池Dと同様にして、
15 比較電池Y7を作製した。

（比較例13）

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用いる
20 こと以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y8を作製した。

（比較例14）

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルト系複合酸化物を用いる
こと以外は上記本発明電池Dと同様にして、比較電池Y9を作製した。

25 なお、比較電池Y2、Y3、Y4、Y6、及びY7は、それぞれ実験1における比較電池X1、X2、X3、X4、及びX5と同じ電池であ

る。

上記の通り作製した電池の正極材料を表 3 に示す。なお、表 3 においては上記実験 1 における本発明電池 A も併せて示している。

表 3

電 池 種	正 極 材 料
本発明電池 D	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
本発明電池 A	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y2	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$
比較電池 Y3	LiMn_2O_4
比較電池 Y4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y5	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y6	LiMn_2O_4 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y7	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
比較電池 Y8	LiMn_2O_4 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y9	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$

5

(充放電試験)

上記のようにして作製した本発明電池 D 及び A 並びに比較電池 Y1 ～ Y9 の各電池について、上記実験 1 と同様に充放電試験を行い、1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率を求めた。

この結果を、図 4 に示す。

比較電池 Y 2 と比較電池 Y 3 の対比から、第一酸化物であるリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) に異種元素 (Al) を固溶させることにより、1 C 容量維持率、0.2 C 容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

また比較電池 Y 2 ～比較電池 Y 4 と、比較電池 Y 6 及び比較電池 Y 7 との対比から、正極において、 LiMn_2O_4 に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を、また $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも 1 C 容量維持率、0.2 C 容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケルーコバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

また本発明電池 A と比較電池 Y 6, Y 7 との対比から、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより 1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が大きく改善され、また 1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これはリチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケルーコバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

また比較電池 Y 1 と比較電池 Y 2, Y 5 の対比から、正極において、第一酸化物である $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ に第三酸化物である $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも 1 C 容

量維持率、0.2 C 容量維持率共に改善されることが判る。これは第三酸化物の電子伝導性が第一酸化物よりも高く、また混合により活物質全体の電子状態が変化し、さらに電子伝導性が向上したためと考えられる。

また比較電池 Y 6、Y 7 と比較電池 Y 8、Y 9 の対比から、正極において、 LiMn_2O_4 と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の混合物や、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の混合物にさらに $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより、1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が大きく改善され、また 1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。

10 これもまた上記と同様の理由によるものと考えられる。

さらに、本発明電池 D と比較電池 Y 8、Y 9 の対比から、正極において、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ と $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ を混合することにより 1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が改善され、また 1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これは、電子伝導性が向上した第一、第二酸化物の混合物からなる活物質に電子伝導性が高い第三酸化物を混合することにより、全体の電子状態がさらに変化したためと考えられる。

15

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ の酸化物を用いたが、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$ (M1 は Al 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

20

また、一方、上記の例では、異種元素を固溶させたリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）として組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}$

25

$_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ のものを用いたが、 $\text{Li}_a\text{M}_{2b}\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (M_2 は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$) で表されるリチウム－ニッケル－コ

5 バルト系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

また、一方、上記の例では、リチウム－コバルト系複合酸化物（第三酸化物）として組成式 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ のものを用いたが、 $\text{Li}_e\text{M}_{3f}\text{Co}_{1-f}\text{O}_2$ (M_3 は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される

10 る少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$) で表されるリチウム－コバルト系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

< 実験 5 >

この実験 5 では、正極材料における第一酸化物の含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

15

実施例の本発明電池 D において、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を $10 : 45 : 45$ 、 $20 : 40 : 40$ 、 $80 : 10 : 10$ 、 $90 : 5 : 5$ と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池 E1 ～ E4 を作製した。そして、上記実験 1 の場合と同様に、1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率を測定した。その結果を、図 5 に示す。

20

この図 5 には、上記実験 4 で使用した電池 D（第一酸化物の重量：第二酸化物の重量：第三酸化物の重量 = $50 : 25 : 25$ ）の結果も併記してある。

図 5 の結果から、上記混合物中のリチウム－マンガン系複合酸化物即ち第一酸化物の混合比が $20 \sim 80$ 重量%である場合に、1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低

25

下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

5 <実験 6 >

この実験 6 では、正極材料における第二酸化物と第三酸化物の含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

実施例の本発明電池 D において、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を 50 : 3 : 47、50 : 5 : 45、50 : 45 : 5、
10 50 : 47 : 3 と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池 F 1 ～ F 4 を作製した。そして、上記実験 1 の場合と同様に、1 C 容量維持率と 0.2 C 容量維持率を測定した。その結果を、図 6 に示す。

この図 6 には、上記実験 4 で使用した電池 D（第一酸化物の重量：第二酸化物の重量：第三酸化物の重量＝50 : 25 : 25）の結果も併記
15 してある。

図 6 の結果から、上記混合物中のリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物即ち第二酸化物と、リチウム－コバルト系複合酸化物即ち第三酸化物の混合比が重量比で 90 : 10 ～ 10 : 90 である場合に、1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷
20 特性の低下を抑制できることが判る。これは電子伝導性が向上した第一、第二酸化物の混合物からなる活物質に電子伝導性が高い第三酸化物を混合することにより、全体の電子状態がさらに変化したためと考えられる。

<実験 7 >

この実験 7 では、正極材料における第三酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。
25

上述の本発明電池 D において、第三酸化物を合成する際の粉砕工程を

制御することにより、表 4 に示した粒径を有する活物質を得ること以外は上記実施例と同様にして、電池 G 1 ～ G 4 を作製した。

表 4

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径	第三酸化物の粒径
電池 G 1	1 5 μ m	1 0 μ m	2 μ m
電池 G 2	1 5 μ m	1 0 μ m	3 μ m
電池 D	1 5 μ m	1 0 μ m	1 0 μ m
電池 G 3	1 5 μ m	1 0 μ m	1 5 μ m
電池 G 4	1 5 μ m	1 0 μ m	2 0 μ m

- 5 そして、上記電池 G 1 ～ G 4 を用いて、上記実験 1 の場合と同様に、1 C 容量維持率と 0. 2 C 容量維持率を測定した。その結果を図 7 に示す。この図 7 には、上述した実験 4 で準備した本発明電池 D のデータも併せて示してある。

図 7 の結果から、リチウム-コバルト系複合酸化物である第三酸化物
10 の平均粒径が 3 ～ 1 5 μ m の範囲にある場合に、特に、1 C 容量維持率及び 0. 2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

特に第三酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、合剤全体の電子状態が変化し
15 電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池 G 2、D、G 3 の特性が良好であると考えられる。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、サイクルに伴う負荷特性の低
20 下がより少ないリチウム二次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、
- 5 リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 10 2. 前記第一酸化物が、リチウム－マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウム－ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- 15 3. 前記第一酸化物が、組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ (M1はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム－マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- 20 4. 前記第二酸化物が、組成式 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$) で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- 25 5. 前記第一酸化物の組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ において、M1がAl、Mgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。

6. 前記第二酸化物の組成式 $Li_aM_2bNi_cCo_dO_2$ において、 M^{2-} が Mn であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。
7. 前記第二酸化物の組成式 $Li_aMnbNi_cCo_dO_2$ において、 $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の
- 5 非水電解質二次電池。
8. 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比 20 : 80 ~ 80 : 20 で混合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
9. 前記第一酸化物の平均粒径が $5 \sim 30 \mu m$ であることを特徴とする
- 10 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
10. 前記第二酸化物の平均粒径が $3 \sim 15 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
11. リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、
- 15 リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、
- リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、
- 20 前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。
12. 前記第一酸化物が、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第三酸化物が、リチウム-コバルト複合酸化物または該リチウム-コバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元
- 25

素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項 11 に記載の非水電解質二次電池。

13. 前記第一酸化物が、組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ ($M1$ は Al 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の非水電解質二次電池。

14. 前記第二酸化物が、組成式 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ ($M2$ は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d/(c+d) \leq 0.9$ 、 $b+c+d=1$) で表されることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

15. 前記第三酸化物が、組成式 $Li_eM3_fCo_{1-f}O_2$ ($M3$ は Al 、 Mn 、 Mg 、 Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$) で表されることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

16. 前記第一酸化物の組成式 $Li_xMn_{2-y}M1_yO_{4+z}$ において、 $M1$ が Al 、 Mg の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 13 に記載の非水電解質二次電池。

17. 前記第二酸化物の組成式 $Li_aM2_bNi_cCo_dO_2$ において、 $M2$ が Mn であることを特徴とする請求項 14 に記載の非水電解質二次電池。

18. 前記第二酸化物の組成式 $Li_aMn_bNi_cCo_dO_2$ において、 $0.1 \leq d/(c+d) \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解質二次電池。

19. 前記第三酸化物が、組成式 $Li_eM3_fCo_{1-f}O_2$ ($M3$ は Mg 、

T i からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ $0 < e < 1.3$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.2$ で表されることを特徴とする請求項 15 に記載の非水電解質二次電池。

20. 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で（第一酸化物）：（第二酸化物＋第三酸化物）＝20：80～80：20 で混合されていることを特徴とする請求項 11～19 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

21. 前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で（第二酸化物）：（第三酸化物）＝90：10～10：90 で混合されていることを特徴とする請求項 20 に記載の非水電解質二次電池。

22. 前記第一酸化物の平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 11～21 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

23. 前記第二酸化物の平均粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 11～22 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

15 24. 前記第三酸化物の平均粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 11～23 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

補正書の請求の範囲

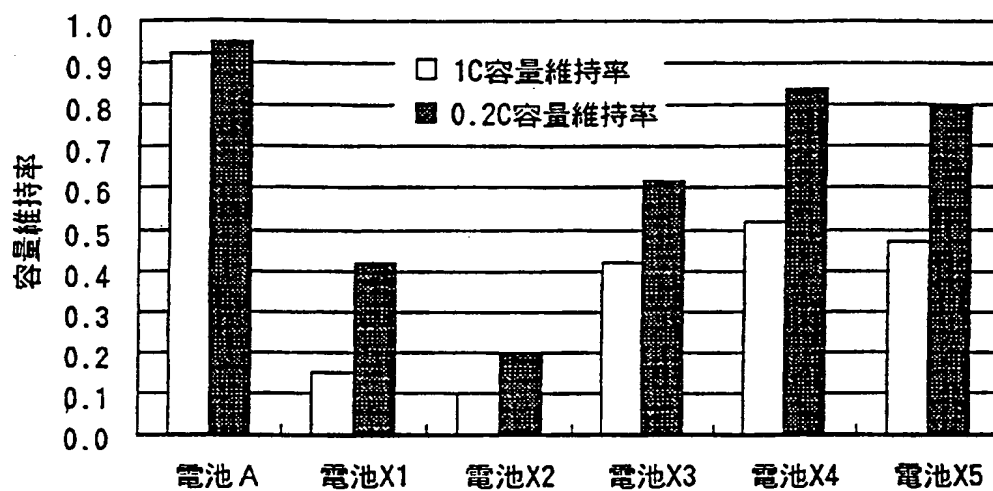
[2000年7月18日(18.07.00)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲4は取り下げられた;出願当初の請求の範囲1,2及び8-10は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、
5 組成式 $Li_aM_2bNi_cCo_dO_2$ (M_2 はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$) で表される第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 10 2. (補正後) 前記第一酸化物が、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
3. 前記第一酸化物が、組成式 $Li_xMn_{2-y}M_1yO_{4+z}$ (M_1 はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも1種の元
15 素であり、且つ $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
4. (削除)
5. 前記第一酸化物の組成式 $Li_xMn_{2-y}M_1yO_{4+z}$ において、 M_1 が
20 Al、Mgの少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。
6. 前記第二酸化物の組成式 $Li_aM_2bNi_cCo_dO_2$ において、 M_2 がMnであることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。

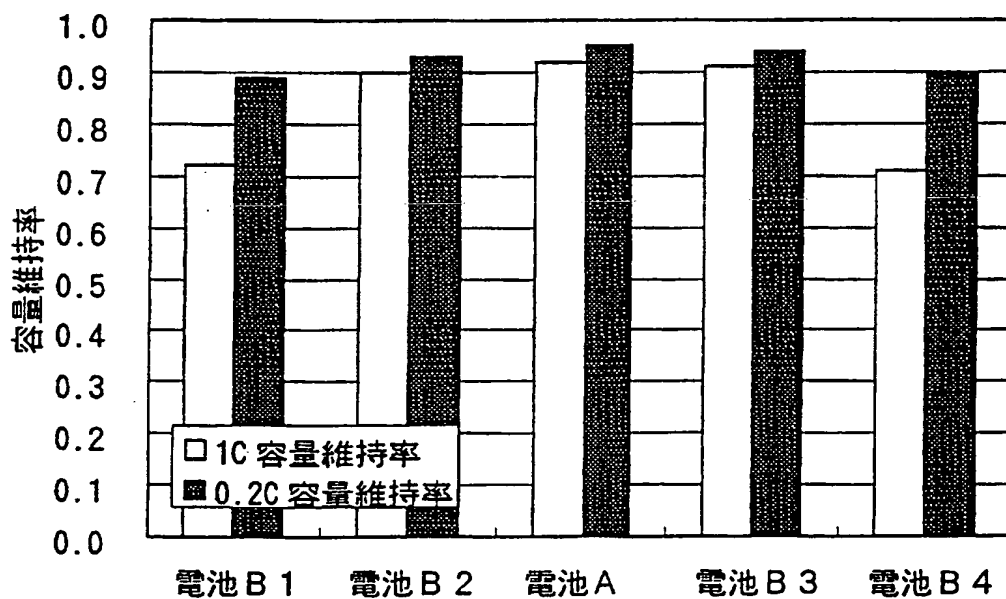
7. 前記第二酸化物の組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ において、 $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項6に記載の非水電解質二次電池。
8. (補正後) 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比 20 : 80 ~ 80 : 20 で混合されていることを特徴とする請求項1、2、4~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
9. (補正後) 前記第一酸化物の平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2、4~8のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- 10 10. (補正後) 前記第二酸化物の平均粒径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2、4~9のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
11. リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、
- 15 リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、
- リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、
- 20 前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。
12. 前記第一酸化物が、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第三酸化物が、リチウム-コバルト複合酸化物または該リチウム-コバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元
- 25

THIS PAGE BLANK (08/10)

第 1 図

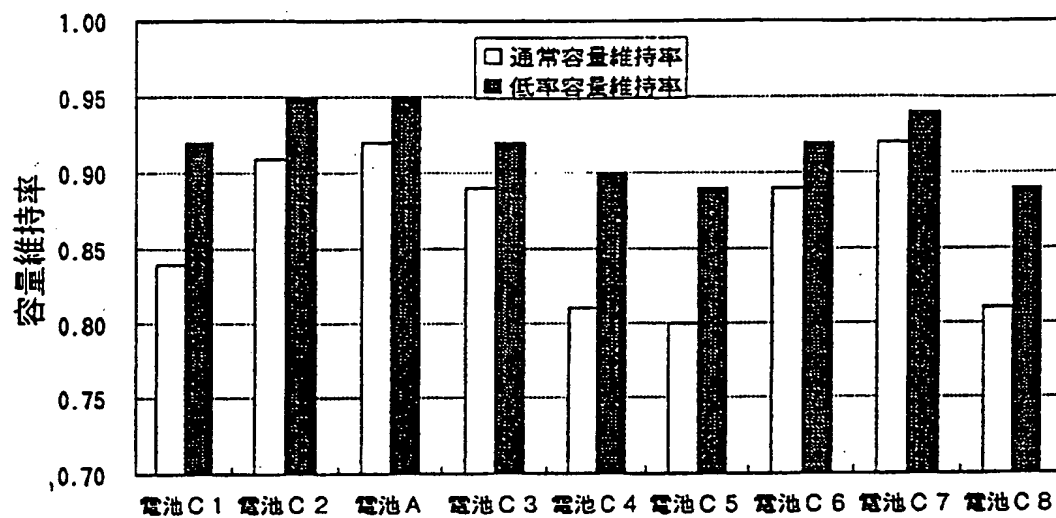


第 2 図

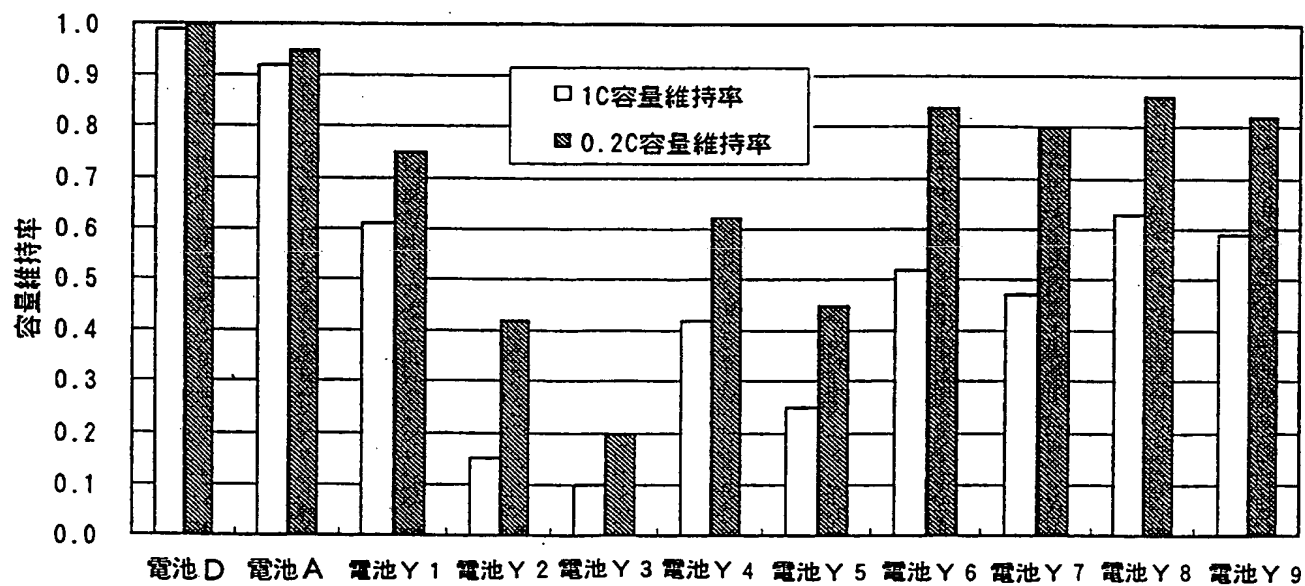


THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 3 図

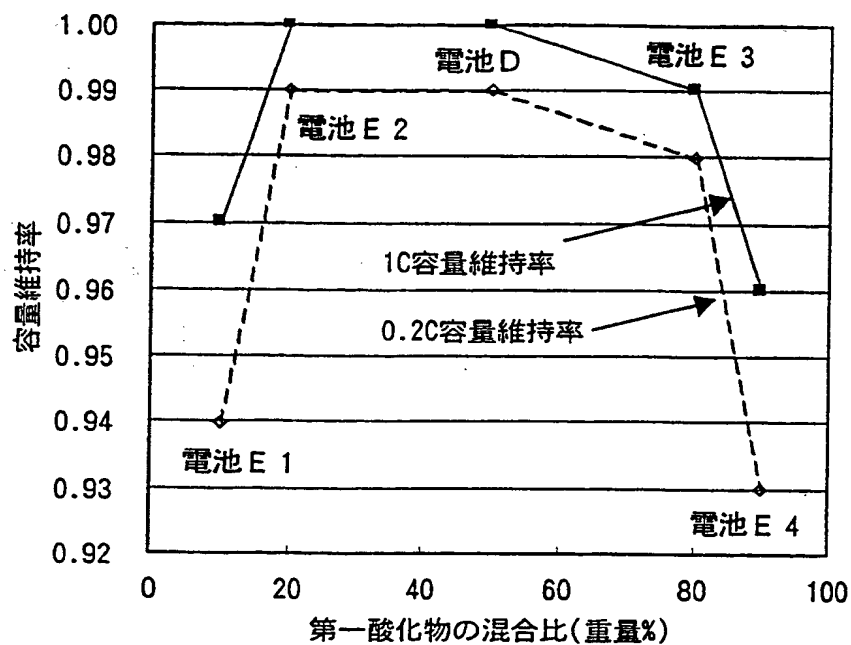


第 4 図

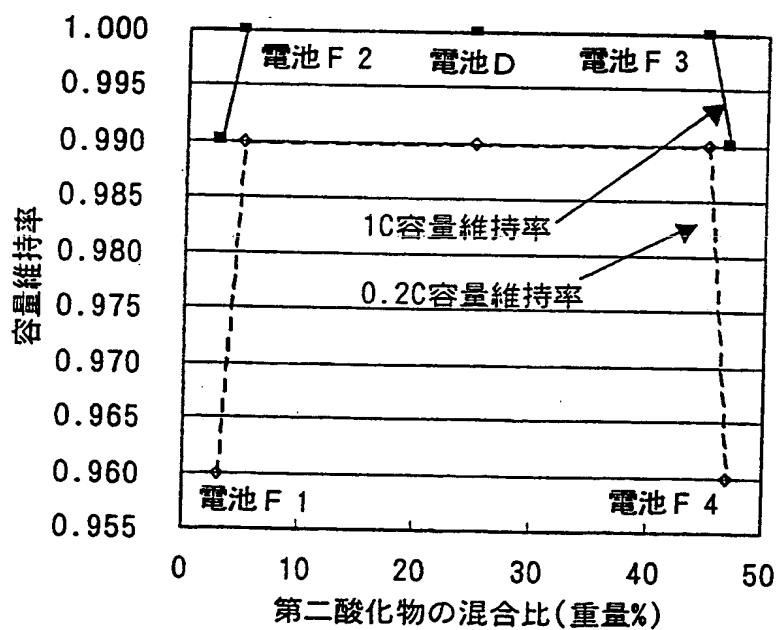


THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 5 図

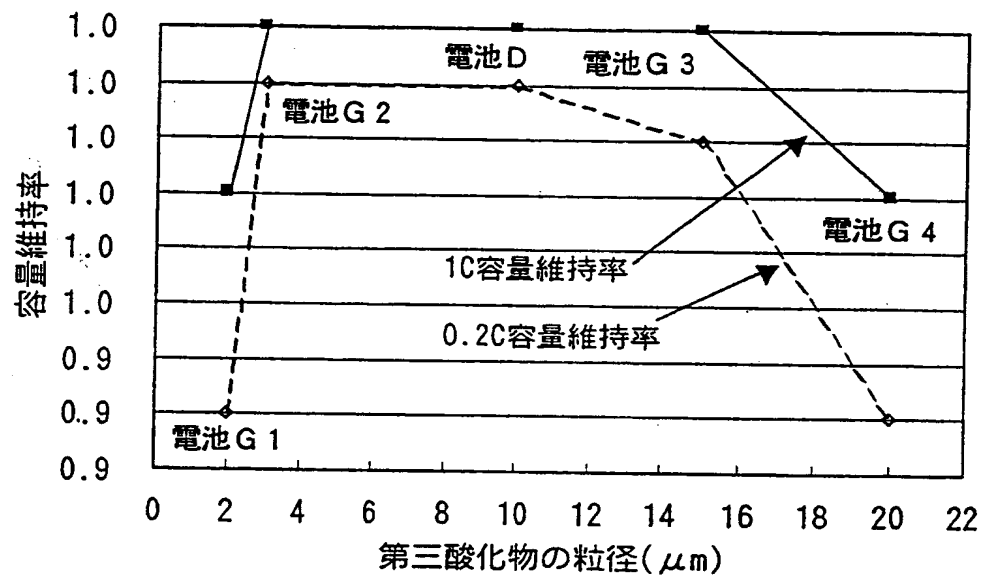


第 6 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 7 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 4/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M 4/48-4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST S&T document file (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-307164, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Column 2, line 40 to Column 3, line 25 (Family: none)	1-3, 8
A	JP, 11-3698, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Column 2, line 32 to Column 3, line 1 (Family: none)	11-24
A	JP, 11-54122, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Column 2, line 37 to Column 4, line 21 (Family: none)	4-5 9-10
A	THACKERAY M M, et al., "Structural stability of LiMn2O4 electrodes for lithium batteries", Journal of Power Sources, 1997, Vol. 68, No. 1, pages 153 to 158	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2000 (09.05.00)

Date of mailing of the international search report
23.05.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 4/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 4/48-4/58、10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

日本国実用新案登録公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST科学技術文献ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-307164, A (旭化成株式会社), 21.11月.1995 (21.11.95), 第2欄第40行~第3欄第25行(ファミリーなし)	1-3, 8
A	J P, 11-3698, A (日本電池株式会社), 6.1月.1999 (06.01.99), 第2欄第32行~第3欄第1行(ファミリーなし)	11-24
A	J P, 11-54122, A (日本電池株式会社), 26.2月.1999 (26.02.99), 第2欄第37行~第4欄第21行(ファミリーなし)	4-5 9-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.00

国際調査報告の発送日

23.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之

4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	THACKERAY M M, et al., "Structual stability of LiMn204 electrodes for lithium batteries", Journal of Power Sources, 1997, Vol. 68, No. 1, pages 153 to 158	1 - 2 4